

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08L 83/04, C08K 3/32, 3/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05308
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04800	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CZ, JP, MX, NO, PL, SI, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juli 1999 (08.07.99)	
(30) Prioritätsdaten: 198 32 687.4 21. Juli 1998 (21.07.98) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HEIDEL-BERGER BAUCHEMIE GMBH [DE/DE]; Berliner Strasse 6, D-69120 Heidelberg (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): LUFT, Werner [DE/DE]; Foehrenstrasse 5, D-83512 Reitmehring (DE). FUTSCHER, Michael [DE/DE]; Christelmal 15a, D-83339 Chieming (DE).	
(74) Anwalt: GRUSSDORF, Jürgen; Zellentin und Partner, Rubensstrasse 30, D-67061 Ludwigshafen (DE).	

(54) Title: ACCELERATED ACETATE-HARDENING SILICON MATERIALS

(54) Bezeichnung: BESCHLEUNIGTE ACETATHÄRTENDE SILIKONMASSEN

(57) Abstract

The present invention relates to a kit to produce mixtures containing bi-functionally terminated diorganopolysiloxanes, acetoxy silane crosslinking agents, and optionally, filling materials, suitable additives, pigments, colorants, anti-oxidation pigments, anti-heat pigments, and light-protection pigments in addition to solvents and plasticizers. Said kit contains water and an accelerator in the form of a basic neutral salt as an accelerating cross-linking agent.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Bausatz zur Herstellung von Mischungen aus bifunktionell terminierten Diorganopolysiloxanen, Acetoxysilan-Vernetzungsmitteln, sowie ggf. Füllstoffen, geeigneten Additiven, Pigmenten, Farbstoffen, Oxidations-Hitze und Lichtschutzpigmenten sowie Lösungsmittel und Weichmacher, welcher Wasser und einen Beschleuniger in Form eines basischen Neutralsalzes als beschleunigendes Vernetzungsmittel enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	IU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estonien						

Beschleunigte acetathärtende Silikonmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Bausatz zur Herstellung von Mischungen aus zumindest bifunktionell terminierten Diorganopolysiloxanen, Acetoxysilan-Vernetzungsmitteln, sowie ggf. Füllstoffen, geeigneten Additiven, Pigmenten, Farbstoffen, Oxidations-, Hitze- und Lichtschutzpigmenten sowie Lösungsmittel und Weichmacher.

Solche auch als kaltvulkanisierende, einkomponentige Silikonkautschuke bekannten Organopolysiloxan-Mischungen vernetzen üblicherweise bei Raumtemperatur unter Aufnahme von Wasser aus der umgebenden Atmosphäre zu kautschukelastischen Polymeren. Als Kettenverlängerer und Vernetzer werden zwei- und bevorzugt höherfunktionelle Acetoxysilanverbindungen eingesetzt, welche durch Reaktion mit dem Polysiloxan bzw. durch Hydrolyse Essigsäure abspalten und so die Ausbildung eines makromolekularen Netzwerkes einleiten. Nach erfolgter Aushärtung zeichnen sich solche Massen durch eine gute Eigenhaftung auf den unterschiedlichsten Werkstoffoberflächen und durch eine allgemein hohe Beständigkeit gegenüber Temperatur-, Licht-, Feuchtigkeits- sowie Chemikalieneinwirkung aus.

Die Aushärtung solcher einkomponentigen, bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsaufnahme vernetzenden Polysiloxan-Mischungen verläuft verhältnismäßig langsam, da das für die Reaktion erforderliche Wasser aus der umgebenden Atmosphäre in das Innere der Masse diffundieren muß. Die Geschwindigkeit der Durchhärtung nimmt daher mit fortschreitender Reaktion im Inneren der Masse ab. Bei geringer Luftfeuchtigkeit oder bei einem ungünstigen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Silikonmasse kann die Reaktion sehr langsam werden oder wie in dampfdicht abgeschlossenen Räumen auch vollständig zum Erliegen kommen.

Die an sich vielfältigen Einsatzmöglichkeiten solcher luftfeuchtigkeitshärtenden Silikone als Dicht- oder Klebstoff sind insbesondere bei Verwendung in der industriellen Fertigung wegen der langsamen Aushärtung eingeschränkt. Zwar sind zweikomponentige, bei Raumtemperatur oder auch erst bei höherer Temperatur schnell härtende Silikonkautschuksysteme bekannt, doch scheitert deren Einsatz

häufig an der mangelnden Eigenhaftung oder auch der vergleichsweise geringen Temperaturbeständigkeit dieser Produkte. Setzt man aber die unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit nur langsam aushärtenden Silikone ein, werden bei den aus wirtschaftlichen Gründen erwünschten kurzen Taktzeiten große Zwischenlager für abgedichtete oder verklebte Teile notwendig, um die Aushärtung sicherzustellen. Gegebenenfalls müssen diese Zwischenlager zusätzlich klimatisiert oder befeuchtet werden. Unter Umständen werden auf diese Weise bereits sehr große Stückzahlen gefertigt, bevor erstmals eine Prüfung auf Fehlerfreiheit und Funktion der erzeugten Güter möglich ist. Großflächige Verklebungen zwischen diffusionsdichten Flächen sind in der Praxis mit luftfeuchtigkeitshärtenden Silikonen ebensowenig durchführbar wie die Herstellung von Formkörpern in abgeschlossenen Formen.

Setzt man den bekannten acetoxysilanhaltigen und luftfeuchtigkeitshärtenden Massen Wasser in flüssiger Form zu, wird im Vergleich zur Vernetzung mit Luftfeuchtigkeit eine gewisse Beschleunigung der Aushärtung erzielt. Allerdings führt diese Form der Vernetzung nicht zu Endprodukten mit Materialeigenschaften, wie sie bei reiner Luftfeuchtigkeitsvernetzung erhalten werden. Vielmehr resultieren Massen, welche auf Dauer wesentlich weicher bleiben, schlechte Eigenhaftung aufweisen und noch sehr lange Zeit mit der als Vernetzungsspaltprodukt entstehenden Essigsäure angequollen sind. Dementsprechend lange bleibt auch der gewöhnlich als äußerst unangenehm empfundene Essigsäuregeruch erhalten.

Ähnliche Ergebnisse, also nur geringfügige Härtungsbeschleunigung verbunden mit vergleichsweise schlechteren Materialeigenschaften und mit lange anhaltendem Essigsäuregeruch, werden erhalten, wenn Wasser in Form kristallwasserhaltiger neutraler Salze oder auch bewußt oberflächenbefeuchteter Stoffe zugesetzt wird.

Aus der US 4 532 315 ist bekannt, daß acetathärtende Silikonmassen durch Zusatz von Hydroxiden der Alkali- und Erdalkalimetalle und ggf. Zusatz von Wasser beschleunigt aushärten. Zum Einsatz kommen dabei die kristallwasserhaltigen Formen der Hydroxide bzw. Wasser wird der Mischung zusätzlich beigefügt. Die Hydroxide werden dabei vorzugsweise mindestens in stöchiometrischer Menge zu der sich bildenden Essigsäure eingesetzt, um diese vollständig neutralisieren zu können. Andernfalls bestünde zum einen die Möglichkeit eines Säureüberschusses von nicht umgesetzter Säure und damit verbundener acidolytischer Spaltung des

Polymers und zum anderen eines Alkaliüberschusses durch nicht umgesetztes Hydroxid und einer eventuellen alkalischen Hydrolysereaktion.

Die Zugabe dieser beschleunigenden Substanzen erfolgt unmittelbar vor der Verarbeitung der Masse. Die als Beschleuniger wirkende Base reagiert mit dem Spaltprodukt, der Essigsäure unter Salzbildung, wobei damit das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte getrieben wird. Das gebildete Salz verbleibt in der Polymermatrix und hat somit einen erheblichen Einfluß auf die stofflichen Eigenschaften des Polymers. Insbesondere davon betroffen ist die Temperaturbeständigkeit, die durch das in der Matrix verbleibende Salz der Essigsäure begrenzt wird. Grundlage dafür ist die Möglichkeit der acidolytischen Spaltung des Polydimethylsiloxangerüstes bei erhöhten Temperaturen.

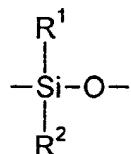
Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, einen Bausatz zur Herstellung von Dicht- und Klebstoffmassen auf Basis von acetoxy silanvernetzenden Polysiloxanmischungen zur Verfügung zu stellen, wobei eine beschleunigende Wirkung des Bausatzes erzielt wird, ohne daß stark saure oder alkalische Produkte in der Matrix verbleiben, die die Eigenschaften des gebildeten Polymers negativ beeinflussen können und darüberhinaus eine gute Steuerung der Aushärtezeit der Mischungen gewährleistet wird. Die aus den erfindungsgemäßen Bausätzen hergestellten Silikonmassen sollen innerhalb kurzer Zeit, d.h. innerhalb weniger Minuten bis hin zu mehreren Stunden und unabhängig von der umgebenden Luftfeuchtigkeit aushärten, wobei neben den typischen Merkmalen der bisher bekannten Vulkanisate, wie zum Beispiel Eigenhaftung, mechanische Eigenschaften und Beständigkeiten dabei insbesondere die Temperaturbeständigkeit des beschleunigt ausgehärteten Silikons verbessert werden soll.

Es wurde nun gefunden, daß die als Beschleuniger-Komponente wirkenden Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle durch ggf. kristallwasserhaltige basische Neutralsalze ersetzt werden können und dabei überraschenderweise eine mit den Hydroxiden mindestens vergleichbare beschleunigende Wirkung auf die Aushärtung bei gleichzeitig deutlich verbesserter Temperaturbeständigkeit der unter diesen Bedingungen polymerisierten Silikone haben. Unter basischen Neutralsalzen werden Verbindungen verstanden, bei denen rechnerisch alle ionsierbaren OH-Gruppen der Kationen-Base durch Säureanionen ersetzt sind und lediglich über die

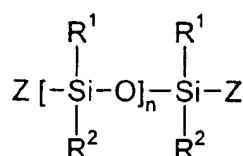
unterschiedlichen Dissoziationsgrade der zugrundeliegenden Basen die wässrigen Lösungen basisch reagieren, vorzugsweise pH-Werte von über 9, insbesondere über 10 erhalten werden. Darüberhinaus wurde gefunden, daß sowohl durch eine entsprechende Kombination der Beschleuniger mit verschiedenen Vernetzern, als auch durch die zugegebene Menge an Beschleuniger die Aushärtegeschwindigkeit des Systems gesteuert werden kann.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch die Merkmale des Hauptanspruches gelöst und durch die der Unteransprüche gefördert. Solche Bausätze zur Herstellung der Mischungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens folgende Komponenten enthalten:

- A) 100 Gew.-Teile eines zumindest bifunktionell terminierten Diorganopolysiloxans, wobei dieses aus einer linearen oder verzweigten Kette aus sich wiederholenden Einheiten der Formel



aufgebaut und - wie nachfolgend am Fall einer linearen Kette dargestellt - mit funktionellen Endgruppen Z terminiert ist.



Hierbei bedeuten:

R^1, R^2 : gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 - 15 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert mit Halogen- oder Cyanogruppen

Z: $-H, -OH, -OR^1$ und $-SiR^1(OCOR^3)_2$

R³: Wasserstoff oder einwertiger gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest mit 1 - 15 Kohlenstoffatomen.

B) 0,1 bis 20 Gew.-Teile eines Acetoxysilanvernetzers der allgemeinen Formeln



wobei y= 0 oder 1 ist, und R³ die obige Bedeutung hat.

C) 0,1 bis 20 Gew.-Teile eines Beschleunigers in Form eines basischen Neutralsalzes.

D) 0 bis 20 Gew.-Teile Wasser.

Als Beispiel für die Reste R¹ und R² der Komponente A sind beliebige gesättigte Alkylreste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Octyl, Dodecyl, Octadecyl, aber auch cyclische wie Cyclopentyl und Cyclohexyl zu nennen. Darüberhinaus können ungesättigte aliphatische und cycloaliphatische Reste wie Vinyl, Allyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl und auch aromatische wie Phenyl oder Naphthyl und aliphatisch substituierte Reste wie beispielsweise Benzyl oder Toluyl verwendet werden. Die Reste R¹ und R² können innerhalb eines Polysiloxans von gleichem oder auch verschiedenem Aufbau sein. Auch ist es möglich, verzweigte und unverzweigte Polysiloxane mit dem vorstehend beschriebenen Aufbau und in unterschiedlicher Kettenlänge zu mischen. Vorzugsweise werden mit Hydroxylgruppen terminierte Polysiloxane, sogenannte α , ω -Dihydroxydiorganopolysiloxane mit Methyl- und Phenylresten eingesetzt.

Die genannten Reste können auch in halogen- und cyansubstituierter Form eingesetzt sein. Beispiele hierfür sind 1,1,1-Trifluortoluyl, β -Cyanethyl oder o-, m- oder p-Chlorphenylreste.

Die Viskosität der Diorganopolysiloxane liegt vorzugsweise im Bereich von 500 bis 350000 mPas.

Der Rest R³ kann neben Wasserstoff vom selben Aufbau sein, wie die Reste R¹ und R². Bevorzugt verwendet werden einfache Alkylreste wie Methyl oder Ethyl.

Als Komponente C eignen sich basische Neutralsalze, wie beispielsweise die Metasilikate und Phosphate der Alkalimetalle, insbesondere Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat und Natriummetasilikat oder Alkalosalze von organischen Säuren, beispielsweise Acetate oder Polyacrylate. Die basischen Neutralsalze können ggf. auch in Kombination eingesetzt werden. Salze flüchtiger Säuren, beispielsweise Carbonate, sind nicht geeignet, da sie mit der gebildeten Essigsäure zur Schaumbildung führen und die Festigkeit vermindern.

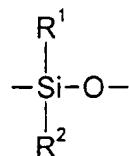
Komponente D kann der Mischung sowohl in flüssiger Form als auch gebunden als Kristallwasser zum Beispiel als Natriumsulfat-Dekahydrat oder eingeschlossen in Zeolithen und auch adsorbiert auf der Oberfläche von Füllstoffen wie beispielsweise Calciumcarbonat zugegeben werden. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe von Komponente D in Kombination mit Komponente C gebunden als Kristallwasser.

Den Mischungen der Komponenten A bis D können weitere Stoffe zur Erzielung spezieller Eigenschaften zugegeben werden. Zu nennen sind hier insbesondere Farbpigmente und lösliche Farbstoffe, Stabilisatoren gegen Oxidation und Hitzeeinwirkung, Dispergatoren, Reaktionskatalysatoren, Fungizide, Haftvermittler, Lösungsmittel, Flammenschutzmittel, Weichmacher (vorzugsweise Silikonöle aber auch auf Kohlenwasserstoffbasis), verstärkende Füllstoffe wie beispielsweise hochdisperse oder gefällte Kieselsäuren, Graphit, Ruß sowie passive Füllstoffe wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Quarzmehl, Glas- und Carbonfasern, Diatomeenerde, Metallpulver, Metalloxide, Kunststoffpulver sowie Hohlkugeln aus Glas oder Kunststoffen. Als Kieselsäuren werden bevorzugt pyrogene Kieselsäuren verwendet, deren polare Oberfläche hydrophobisiert ist.

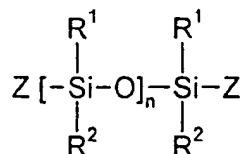
Mischungen aus den Komponenten A bis D sind nicht lagerstabil. Die zur Reaktionsbeschleunigung notwendigen Komponenten C und D werden deshalb der Mischung aus den Komponenten A und B unmittelbar vor Gebrauch in einer geeigneten Form, vorzugsweise angepastet in Silikonölen oder -polymeren zugemischt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung einer Dicht-, oder Klebstoffmischung bzw. Formmasse auf Basis von zumindest bifunktionell terminierten Diorganopolysiloxanen und Vernetzern, die dadurch gekennzeichnet sind, daß

- A) 100 Gew.-Teile eines solchen Diorganopolysiloxans, wobei dieses aus einer linearen oder verzweigten Kette aus sich wiederholenden Einheiten der Formel



aufgebaut und entsprechend der nachfolgenden auf den Sonderfall linearer Ketten zutreffenden Formel



mit funktionellen Endgruppen Z terminiert ist,

und wobei

R^1, R^2 : gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 - 15 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert mit Halogen- oder Cyanogruppen

Z: -H, -OH, -OR¹ und —SiR¹(OCOR³)₂

R^3 : Wasserstoff oder einwertiger gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffsäurerest

- B) 0,1 bis 20 Gew.-Teile eines Acetoxyilanvernetzers der allgemeinen Formel



wobei $y = 0$ oder 1 ist, R^1 und R^3 die obige Bedeutung haben,

sowie ggf. Farbpigmenten oder löslichen Farbstoffen, Stabilisatoren gegen Oxidation und Hitzeeinwirkung, Dispergatoren, Reaktionskatalysatoren, Fungiziden, Haftvermittlern, Lösungsmitteln, Flammschutzmitteln, Weichmachern (vorzugsweise Silikonöle aber auch Weichmacher auf Kohlenwasserstoffbasis), darüberhinaus aktiven, verstärkenden Füllstoffen wie beispielsweise hochdisperse oder gefällte Kieselsäuren, Graphit, Ruß sowie passiven Füllstoffen wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Quarzmehl, Glas- und Carbonfasern, Diatomeenerde, Metallpulver, Metalloxide, Kunststoffpulver sowie Hohlkugeln aus Glas oder Kunststoffen miteinander vermischt werden und unmittelbar vor der Anwendung

- C) 0,1 bis 20 Gew.-Teile eines Beschleunigers in Form eines basischen Neutralsalzes.
- D) 0 bis 20 Gew.-Teile Wasser

zugegeben werden.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Bausatzes hergestellten Mischungen härten bei Raumtemperatur in 5 Minuten bis 1 Stunden zu einer festen, klebfreien und schneidbaren Masse aus. Sie haften von sich aus auf Untergründen aus Glas, Keramik, Holz, Beton, Putz, Metallen und Kunststoffen. Eine schnellaufgebaute Eigenhaftung wird insbesondere auf Glas, Metallen und Kunststoffen mit polarer Oberfläche erreicht. Die erfindungsgemäßen Mischungen werden deshalb vorteilhaftweise verwendet als Kleb- oder Dichtstoffe, als Schutzüberzüge zur elektrischen Isolierung, als Vergußmassen für elektrische und elektronische Bauteile, aber auch als Formmassen zur Herstellung von Abdrücken oder anderer Formteile, welche sinnvoll aus Elastomeren gefertigt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert.

Beispiel

100 Gew.-Teile einer Komponente I bestehend aus

100 Gew.-Teilen eines α,ω -Dihydroxydimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 6.000 mPa·s,

23,4 Gew.-Teilen einer hochdispersen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. $150 \pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$,

7,5 Gew.-Teilen a) Triacetoxyethylsilan
 oder
 b) Triacetoxyethylsilan

werden bei Raumtemperatur mit 20 Gew.-Teilen einer Komponente II, bestehend aus

76,5 Gew.-Teilen eines α,ω -Bis(trimethylsilyl)dimethylpoly-siloxans mit einer Viskosität von 1000 mPa·s,

20 Gew.-Teilen einer hochdispersen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. $150 \pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$,

4,5 Gew.-Teilen eines Natriummetasilikatpentahydrats mit einer Kornfeinheit von < 100 µm

homogen miteinander vermischt.

Die aus den Komponenten eines erfindungsgemäßen Bausatzes hergestellten Silikonmischungen waren nach a) ca. 30 min und b) ca. 5 min bei Raumtemperatur nach 24 Stunden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgehärtet und erreichten eine Shore-A-Härte von ca. 45. Beide Komponenten I und II für sich bleiben unter diesen Bedingungen lagerstabile Pasten.

Darüberhinaus wurde eine schnellaufgebaute Eigenhaftung auf verschiedenen Untergründen, insbesondere Glas, Metallen und Kunststoffen mit polarer Oberfläche erzielt. Die Anfangshaftung auf Glas ist dabei bereits nach 30 min derart stark, daß ein Abziehen der Masse von der Glasoberfläche nur noch unter mechanischer Zerstörung möglich ist.

In der folgenden Tabelle sind weitere Versuche mit anderen basischen Neutralsalzen wiedergegeben, wobei die Komponenten I und II sowie die Herstellung gemäß dem vorstehenden Beispiel (Variante a) durchgeführt wurden. Die auf diese Weise hergestellten Silikonmassen waren zwischen 5 min und 30 min bis in den Kern ausgehärtet und schneidbar. Die über die Beschleunigersubstanz eingebrachte Wassermenge beträgt dabei jeweils 0,3 g/100 g I-Komponente.

Beschleuniger	Kristallwasser	pH-Wert	Mischungsverhältnis I:II (Gew.-T.)	Schneidbarkeit
basische Neutralsalze:				
Na ₄ P ₂ O ₇	10	8,8-9,4	100:25	~10 min
Na ₃ PO ₄	10	12	100:25	~5 min
Na ₂ SiO ₃	5	12,5	100:25	~10 min
ohne Beschleuniger (Vergleich):				
H ₂ O (flüssig)				1-2 d
SiO ₂ * x H ₂ O				>>8 h
saure Neutralsalze (Vergleich):				
AlCl ₃	6	2,5-3,5	100:25	>3 h
KAl(SO ₄) ₂	12	3-3,5	100:25	ca. 3 h

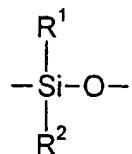
Die derart hergestellten Silikonmassen zeigen eine schnellaufgebaute Eigenhaftung auf verschiedenen Untergründen, insbesondere Glas, Metallen und Kunststoffen mit polarer Oberfläche. Die Anfangshaftung auf diesen Untergründen ist dabei bereits nach 30 min derart stark, daß ein Abziehen der Masse von der Glasoberfläche nur noch unter mechanischer Zerstörung möglich ist.

Die Aushärtegeschwindigkeit der Systeme kann dabei durch die zugegebene Menge an Beschleuniger gesteuert werden.

Mischungsverhältnis I : II	100 : 5	100 : 10	100 : 15
entspricht H ₂ O in der Mischung	0,19 %	0,38 %	0,57 %
entspricht Na ₃ PO ₄	0,26 %	0,53 %	0,79 %
ausgehärtet/schneidbar	>2 h	10 min	5 min

Patentansprüche

1. Bausatz zur Herstellung von schnellhärtenden, acetoxy silanvernetzenden Silikonmassen aus zumindest bifunktionell terminierten Diorganopolysiloxanen, Acetoxysilanvernetzer sowie ggf. Füllstoffen, geeigneten Additiven und Pigmenten, welcher folgende Komponenten enthält:
 - A) 100 Gew.-Teile eines zumindest bifunktionell terminierten Diorganopolysiloxans, wobei dieses Polysiloxan aus einer linearen oder verzweigten Kette aus sich wiederholenden Einheiten der Formel



aufgebaut ist und mindestens zwei Endgruppen Z enthält,

mit

Z: -H, -OH, -OR¹ und — SiR¹(OCOR³)₂

R¹, R²: gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert mit Halogen- oder Cyanogruppen,

R³ : Wasserstoff oder einwertiger gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und

- B) 0,1 bis 20 Gew.-Teile eines Acetoxysilan-Vernetzers der allgemeinen Formel



wobei y= 0 und 1 ist,

mit R³: Wasserstoff oder einwertiger gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest und

R¹: in der obigen Bedeutung,

C) 0,1 bis 20 Gew.-Teile eines Beschleunigers,

D) 0 bis 20 Gew.-Teile Wasser,

dadurch gekennzeichnet, daß der Beschleuniger in Komponente C ein basisches Neutralsalz ist.

2. Bausatz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente C in kristallwasserhaltiger Form enthalten ist.
3. Bausatz nach Anspruch 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente D Kristallwasser hydratisierter Stoffe oder an Zeolithen oder Kieselgelen oder Füllstoffoberflächen adsorbiertes Wasser verwendet wird.
4. Bausatz nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich Farbpigmente oder lösliche Farbstoffe, Stabilisatoren gegen Oxidation und Hitzeeinwirkung, Dispergatoren, Reaktionskatalysatoren, Fungizide, Haftvermittler, Lösungsmittel, Flammschutzmittel, Weichmacher (vorzugsweise Silikonöle aber auch Weichmacher auf Kohlenwasserstoffbasis), darüberhinaus aktive, verstärkende Füllstoffe wie beispielsweise hochdisperse oder gefällte Kieselsäuren, Graphit, Ruß, sowie passive Füllstoffe wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Quarzmehl, Glas- und Carbonfasern, Diatomeenerde, Metallpulver, Metalloxide, Kunststoffpulver sowie Hohlkugeln aus Glas oder Kunststoffen in einer der Komponenten A-D enthalten sind.
5. Bausatz gemäß Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Dorganopolysiloxankomponente A ein α,ω -Dihydroxydorganopolysiloxan eingesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung einer Dicht- oder Klebstoffmischung auf Basis von Diorganopolysiloxanen und Acetoxysilanvernetzern, **dadurch gekennzeichnet**, daß Komponenten A und B gemäß Anspruch 1 zu einer ersten Vormischung und die Komponenten C und D zu einer zweiten Vormischung vermischt werden, und die beiden Vormischungen kurz vor der Anwendung zu der wirksamen Dicht- und Klebstoffmischung vereinigt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente C eine Verbindung gemäß Anspruch 2 und als Komponente D eine Mischung gemäß Anspruch 2 oder 3 verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponenten C und/oder D ggf. in Kombination mit Stoffen aus Anspruch 4 angepasst und ggf. ein Weichmacher auf Silikonbasis oder ein Diorganopolysiloxan-Polymeres gemäß Anspruch 1 zugesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6 bis 8 **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein α,ω -Dihydroxydiorganopolysiloxan verwendet.
10. Verwendung von Mischungen der Bausätze nach Anspruch 1 bis 5 als Dicht- oder Klebstoff.
11. Verwendung von Mischungen der Bausätze nach Anspruch 1 bis 5 als Formmasse.